

(54) MEMBRANE SEPARATING METHOD FOR OIL-CONTAINING TREATING LIQUID

- (11) Kokai No. 54-125187 (43) 9.28.1979 (19) JP
 (21) Appl. No. 53-32949 (22) 3.24.1978
 (71) ASAHI KASEI/KOGYO K.K. (72) TAKASHI NOUMI(1)
 (52) JPC: 13(7)D4;13(7)A21;91C9
 (51) Int. Cl.². B01D13/00, C02C5/02

PURPOSE: To selectively permeation separate oil-free water or oil-immiscible solvent on a mass scale by treating a treating liquid of a specific compsn. contg. a surfactant and oil with a porous membrane made of resin the critical surface tension of which is above a specific value.

CONSTITUTION: A porous membrane with an average pore diameter of 0.005~5 μ m is made of resin with a critical surface tension on pore surfaces above 35; esp. above 40 dyn/cm or of resin mixt. The resin includes PVA, PVC, etc. On the other hand, an emulsion is provided at least contg. oil, a liquid such as water or solvent to be removed and a surfactant, and having a compsn. represented by the equation. This emulsion is then allowed to permeate through the porous membrane at 35~90, esp. 40~70°C to separate oil-free water or oil-immiscible solvent.

In case of $0.02 \leq \alpha < 0.5$, $z > 0$ and in case of $0.5 \leq \alpha \leq 0.8$, $z > 1.78 \times 10^{-3} \{ \alpha \cdot (0.5 + T/2T_b) \}$
 [where $\alpha = x/x+y$, x is vol. fraction of oil in treating liquid, y is vol. fraction of liquid in treating liquid other than oil which liquid is to be separated by treatment, Z is amt. (mol/l) of surfactant, T_b is b.p. (°C) of liquid to be separated under 1 atm, and T is temp. (90°C \geq T \geq 35°C) of treating liquid]

(54) ELECTRODIALYZING METHOD

- (11) Kokai No. 54-125188 (43) 9.28.1979 (19) JP
 (21) Appl. No. 53-32978 (22) 3.24.1978
 (71) TOKUYAMA SODA K.K. (72) SHIYUNJI MATSUURA(3)
 (52) JPC: 13(7)D43
 (51) Int. Cl.². B01D13/02

PURPOSE: To concentrate or desalt an aq. soln. of an electrolyte without adding any acid and forming scale on a cathode by electrodialyzing the soln. by an ion exchange membrane method using a Ni-plated cathode at a current density above a specific value.

CONSTITUTION: Using an electrically conductive cathode substrate such as iron or stainless steel as a cathode and Ni or its alloy as an anode, the substrate is plated with Ni in a Ni bath based on a Ni salt, etc. at a current density of 9~30 A/dm². Using the resulting Ni-plated cathode substrate as a cathode, an aq. soln. of an electrolyte contg. dissolved ions easy to form insol. salts is electrodialyzed in a known electrodialyzer divided into dilution and concn. chambers with cation and anion exchange membranes alternately arranged between cathode and anode chambers. Thus, little scale is deposited on the cathode in electrodialysis and hence operation can be continued over a long term at a low voltage.

(54) PRODUCTION OF NEODYMIUM PENTAPHOSPHATE SINGLE CRYSTAL

- (11) Kokai No. 54-125189 (43) 9.28.1979 (19) JP
 (21) Appl. No. 53-33870 (22) 3.23.1978
 (71) MATSUSHITA DENKI SANGYO K.K. (72) OSAMU KAMATA(2)
 (52) JPC: 13(7)D521;100D0
 (51) Int. Cl.². B01J17/04//H01S3/16

PURPOSE: To produce the title single crystal of high performance for laser with good controllability by melting Nd₂O₃ or Nd₂O₃ and Re₂O₃ (Re; La, Y or Lu), LiCO₃ and H₃PO₄, and carrying out crystallization using a formed flux LiPO₃-P₂O₅ by a constant temp. standing method or a slow cooling method.

CONSTITUTION: A NdP₅O₁₄ or (Nd_xRe_{1-x})P₅O₁₄ single crystal (where $0 < x \leq 1$ and Re; La, Y or Lu) is deposited from a melt of a compsn. Li₂O-P₂O₅-Nd₂O₃ or -(Nd_xRe_{1-x})₂O₃. At this time, using a compsn. in LiPO₃-P₂O₅-NdP₅O₁₄, i.e. LiPO₃-P₂O₅ excessively added, as a flux, a good NdP₅O₁₄ single crystal is obtd. which may contain Re. The crystal is deposited at low speed by a constant temp. standing method, resulting in good crystal properties, and crystal growing rate can be controlled quantitatively by a slow cooling method.

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54-125189

⑪Int. Cl.²
B 01 J 17/04 //
H 01 S 3/16

識別記号 ⑬日本分類
13(7) D 521
100 D 0

庁内整理番号 ⑭公開
6703-4G
6655-5F

昭和54年(1979)9月28日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ネオジウムペンタフオスフェイト単結晶の製造方法

門真市大字門真1006番地 松下
電器産業株式会社内

⑯特 願 昭53-33870

⑰出 願 昭53(1978)3月23日

⑱発 明 者 鎌田修

門真市大字門真1006番地 松下
電器産業株式会社内

同

芹沢皓元

⑲発 明 者 辻本好伸

門真市大字門真1006番地 松下
電器産業株式会社内

⑳出 願 人 松下電器産業株式会社

門真市大字門真1006番地

㉑代 理 人 弁理士 中尾敏男 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

ネオジウムペンタフオスフェイト単結晶の製造方法

2. 特許請求の範囲

出発材料として、 Nd_2O_3 又は Nd_2O_3 と Re_2CO_3 (ただし $\text{Re}:\text{La}, \text{Y}, \text{Lu}$), LiCO_3 , H_3PO_4 を溶解し、フラックスとして生成される $\text{h}_1\text{PO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ を利用し、一定温度に放置することによって徐々に結晶化させる定温放置法あるいは除去に温度降下させる除去法によって結晶化させることを特徴とするネオジウムペンタフオスフェイト単結晶の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は $(\text{Nd}_x\text{Re}_{1-x})\text{P}_5\text{O}_{14}$ (ただし $0 < x \leq 1$, $\text{Re}:\text{La}, \text{Y}, \text{Lu}$) の単結晶の成長方法に関し、性能のおくれたレーザ光源用の結晶を制御性良得るものである。

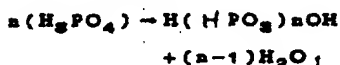
近年、波長 $1.0\mu\text{m}\text{-}1.3\mu\text{m}$ 付近に於いて損失 1dB/Km 以下という通信用光ファイバーが開発

されている現在、通信用光源として、この波長帯のものが重要視されている。この光源として、ネオジウム(Nd)の発光を用い、 $1.0\mu\text{m}$ 付近及び $1.3\mu\text{m}$ 付近に発振波長を持つネオジウム固体レーザがあり、このレーザを低しきい値で安定に発振させることが強く要請されている。

特に最近、この点においてネオジウムイオン間の相互作用の極めて少ない結晶母体として、 $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ あるいは $(\text{Nd}_x\text{Re}_{1-x})\text{P}_5\text{O}_{14}$ が提案されている。この結晶の成長方法は従来温度変化に対するリン酸のポリマライズの過程を利用したものが用いられている。すなわち、実験的には、 H_3PO_4 の中に Nd_2O_3 又は Re_2O_3 を溶かし、 $500^\circ\text{C}\text{-}800^\circ\text{C}$ で、一週間程度定温放置しておき、結晶を析出させるものである。この方法に於いては、レーザ用として、結晶性の良いものを得るには、放置温度が 500°C 前後に限られたものである。

レーザの出力を大きくするためには、比較的大型の結晶が必要とされるがこのような結晶を得る

場合従来の方法は制御が極めて難しい。すなわち、ポリマライズの過程は、



という反応であり、水が抜けさらにOH基にNdが入ることにより結晶が成長する。したがって、水の蒸発量大きく成長条件が左右され、この水の蒸発量を直接的に結晶成長をコントロールするのは極めて難しい。

本発明はこのような状況に鑑み、本発明は適切な溶液からフラックスを用いて成長させる方法を用い、従来の比べ制御性良く、レーザ用として性能のすぐれた単結晶を得たものである。すなわち本発明による $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ あるいは $(\text{Nd}_x\text{R}_{1-x})\text{P}_5\text{O}_{14}$ の単結晶成長方法は、リン酸のポリマライズの過程を利用する従来の方法と異なり、この結晶成長に適切なフラックスという観点にもとづくものである。本発明は $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ 又は $(\text{Nd}_x\text{R}_{1-x})\text{P}_5\text{O}_{14}$ 単結晶を $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Nd}_2\text{O}_3$ (あるいは $(\text{Nd}_x\text{R}_{1-x})_2\text{O}_3$)より

開昭54-125189(2)
なる組成の融液より析出させたものであり、従来のこのような組成より単結晶させた事例はみあたらない。

第1図に $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Nd}_2\text{O}_3$ 系の相図を示す。本相図においても、 $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ と NdP_3O_9 あるいは $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ と $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$ の共晶線の存在あるいはその位置など確認されておられない現状で、どのような組成よりたとえ $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ が析出するかを推定することはむずかしい。更にNd以外の他の希土類元素を含む系においては相図の検討もなされていない。

本発明は上記相図の中でも $\text{LiPO}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ 系内の組成即ち過剰に添加された LiPO_3 および P_2O_5 をフラックスとして用いることによって、良好な $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ 結晶を得ることを実現したものである。更に本発明ではNd以外の希土類元素をも含む組成のものも単結晶化された。

LiPO_3 は蒸気圧が低くフラックスの蒸発による成長組成の変化が少なく、フラックスへの $(\text{Nd}_x\text{R}_{1-x})\text{P}_5\text{O}_{14}$ の溶解度の制御が容易

である。本発明によるたとえ放置法に於ては、その設定温度に於けるフラックスの蒸発量は全体の量に比べて、その割合は少くなる。故に、フラックスの蒸発による、 $(\text{Nd}_x\text{R}_{1-x})\text{P}_5\text{O}_{14}$ の溶解度の減少の割合が少なくなり、結晶析出速度がおそく、結晶性の良いものが得られる。又、本発明における除冷法に於いては、蒸発のみならず温度降下により、溶解度を変化させることにより、結晶成長速度を定量的にコントロールできる。

第1図のa-dの各点は、本発明による結晶成長方法により、結晶性が良く、発光効率が向上した場合の組成であり、この四点で囲まれた範囲外つまり線a-dの上部及び線dの右側の領域に於いては LiPO_3 の割合が少なくなり、フラックスの蒸発のコントロールが困難となった。また線b-cの下側の領域では、 $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$ と $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ との共晶線に近ずき、 $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$ の相が析出し易く、 $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ のみの析出が困難となった。又、線a-bの左側の領域では、全体量に対する $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ の量が少なすぎ、結晶成長量が極端に

減少する結果となった。

第1図の $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Nd}_2\text{O}_3$ 系の相図において、a-d点での組成比はモル比で次の様になっている。

a点 $\text{Li}_2\text{O}:\text{Nd}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5 = 6:1:45$

b点 $\text{Li}_2\text{O}:\text{Nd}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5 = 6:1:15$

c点 $\text{Li}_2\text{O}:\text{Nd}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5 = 2:1:10$

d点 $\text{Li}_2\text{O}:\text{Nd}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5 = 2:1:45$

以上の事から、本発明者らの検討によれば点a-dの範囲が適当であると推定できる。

又、本発明において、 LiPO_3 を用いた利点として、 LiPO_3 とルツボ材料である白金又は金とは、この発明による成長温度範囲に於いては反応する事が少ないことがあげられる。したがって本発明ではこれらの物質が不純物として結晶に含まれることを防ぐことができる。

つぎに $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ の単結晶を成長させた本発明の方法では第2図に示す前処理を行う。すなわち、 Nd_2O_3 、 Li_2CO_3 を液体である H_3PO_4 (リン酸)に溶解し、150℃数時間放置による水の蒸

発→300℃24時間放置によるNd₂O₃のリン酸への溶解→高温での放置による水分の蒸発という前処理を行う。なお、第2図の全体は本発明における除冷法(3℃/hr)により成長させた温度プログラムを示す。

実施例 1

定温放置(第1図●点)

組成比(モル比)	温度コントロール
Li ₂ O:Nd ₂ O ₃ :P ₂ O ₅	850℃放置 7日間
1	
5:1:44	

実施例 2

除冷法(第1図△点)

組成比(モル比)	温度コントロール
Li ₂ O:Nd ₂ O ₃ :P ₂ O ₅	950℃から700℃へ5℃/hrで除冷 第2図
1	
4:1:50	

第3図には、これら実施例による結晶の蛍光効率を、従来のものと比較して示した。

蛍光効率は、λ=レーザの5145Åの発振光を励起光として、1.06μm付近の蛍光強度を測定したものである。第3図からもわかる様に、従来の成法によるもの比べて、1割から2割5分程度改善されている。なお、4F_{3/2}レベルの蛍光寿命τ_f(ライフタイム)τ_fは、三種とも

τ_f=120μsecとなっており、レーザ遷移に於いて、励起率効の向上された事を意味している。

なお、以上の実施例ではNd_xRe_{1-x}O₁₄の成長について述べたが、本発明は(Nd_xRe_{1-x})P₂O₁₄(0<x≤1, Re:La, Y, Lu)の単結晶を成長させる場合も同様に適用できる。すなわち、この結晶はNd(ネオジウム)の一部をイオン半径が小さいLa(ランタン)又はY(イットリウム)又はLu(ルテシウム)に置換し、Ndの組成比を減少させたもので、大きさを同じとするとレーザの出力は低下するが、ライフタイムの向上、レーザ発振の値の低下、発振時の熱による結晶の

変化の防止等の利点が発揮される。この結晶は本発明の方法において、Nd₂O₃にさらにRe₂CO₃を適量に加え適当な成長条件により良好な(Nd_xRe_{1-x})P₂O₁₄の単結晶を得ることができ。

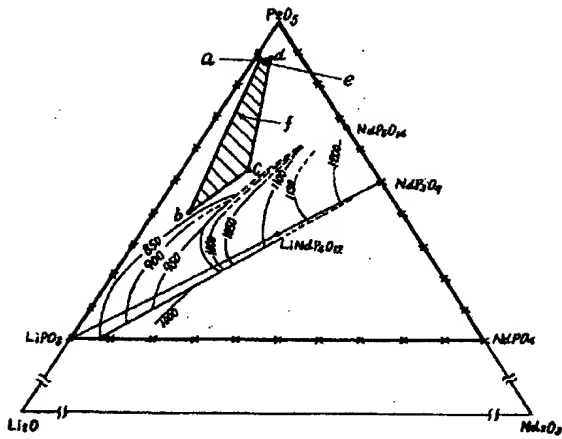
以上のようにして、本発明にかかる(Nd_xRe_{1-x})P₂O₁₄(0<x≤1, Re:La, Y, Lu)の単結晶成長方法は、出発材料に、Nd₂O₃あるいはNd₂O₃と、Re₂CO₃・Li₂CO₃・H₃PO₄を用い、フラックスとしてLiPO₃-P₂O₅を利用し、一定温度に放置することによって結晶化させ、結晶化させた後、温度を徐々に低下させる除冷法によって結晶化させることを特徴としたもので、本発明によれば光通信等のレーザ発振にとって良好なネオジウムペンタフスファイトの単結晶を制御性良く得ることができ、高性能レーザ発振等に大きく寄与するものである。

4、図面の簡単な説明

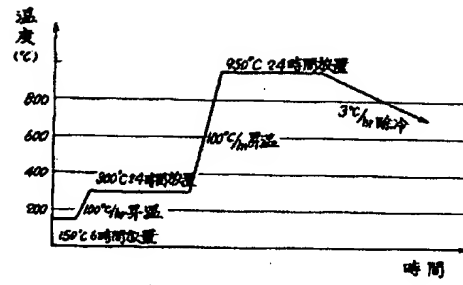
第1図はLi₂O-P₂O₅-Nd₂O₃系の相図、第2図は本発明の一つの実施例における温度プログラムを示す曲線図、第3図は従来と本発明による結晶の蛍光特性の比較図である。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

第 1 図



第 2 図



第 3 図

